

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-162605

(43)Date of publication of application : 27.09.1983

(51)Int.Cl.

C08C 19/44
C08F 8/00
C08F236/10
// C08F 4/48

(21)Application number : 57-045672

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 24.03.1982

(72)Inventor : OOSHIMA NOBORU
SHIMIZU ISAMU
YOSHIMURA YOSHITO
SATO TAKEFUMI
FUJIMAKI TATSUO
TOMITA SEISUKE

(54) STYRENE-BUTADIENE COPOLYMER HAVING WIDE DISTRIBUTION OF MOLECULAR WEIGHT

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled copolymer prepared by coupling active styrene-butadiene anions obtained by a special reaction with a tin halide compound, having improved processability, tensile characteristics and impact resilience, etc., and suitable for tire tread rubber.

CONSTITUTION: Active styrene-butadiene copolymeric anions obtained by polymerizing butadiene with styrene in the presence of an ether, e.g. tetrahydrofuran (THF), or tertiary amine and an organolithium compound, e.g. n-butyl lithium, are coupled with a tin halide compound to give the aimed copolymer having 2W 5(Mw/Mn) molecular weight distribution, $\geq 30\%$, preferably 40W90%, vinyl bond content in the butadiene part, 5W40wt% combined styrene content and $\geq 30\text{wt}\%$ branched polymeric content linked through tin-butadienyl bonds.

LEGAL STATUS

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-162605

⑪ Int. Cl.³
C 08 C 19/44
C 08 F 8/00
236/10
// C 08 F 4/48

識別記号

庁内整理番号
6946-4 J
6946-4 J
6681-4 J
7445-4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 分子量分布の広いステレン-ブタジエン共重合体

東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成ゴム株式会社内

⑮ 特 願 昭57-45672

⑯ 出 願 昭57(1982)3月24日

⑰ 発 明 者 大嶋昇

東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成ゴム株式会社内

⑱ 発 明 者 清水勇

東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成ゴム株式会社内

⑲ 発 明 者 吉村嘉人

⑳ 発 明 者 佐藤武文

東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成ゴム株式会社内

㉑ 発 明 者 藤巻達雄

東村山市恩田町2-29-1

㉒ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

㉓ 代 理 人 弁理士 山下稔平

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

分子量分布の広いステレン-ブタジエン共重合体

2. 特許請求の範囲

(1) 炭化水素溶液中、エーテル又は第3級アミンの存在下で有機リチウム化合物開始剤を用いて得られる活性なステレン-ブタジエン共重合体アニオンとヘロゲン化スズ化合物とのカップリング反応によつて得られる分岐状ステレン-ブタジエン共重合体において、

(i) 該共重合体の分子量分布 \bar{M}_w/\bar{M}_n が2~5であり、

(ii) 該共重合体のブタジエン部分のビニル結合含量が30%以上であり、

(iii) 該共重合体の結合ステレン含有量が5~40重量%であり、

(iv) スズ-ブタジエンル結合で結合された分岐状重合体の割合が少なくとも30重量%であること

を特徴とする分子量分布の広い分岐状ステレン-ブタジエン共重合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は分子量分布の広い分岐状ステレン-ブタジエン共重合体に関するものである。

従来、有機リチウム化合物を用いて誘導重合されたステレン-ブタジエン共重合体はコールドフロー性として知られる貯蔵性、パンペリ-重合機でのカーボンブラック等の充填剤との混合性、オープンロールでの巻付性、押出機での押出適度、風等の押出加工性等で代表される種々の加工性が劣るため、種々の方法が提案されてきた。その1つはステレン-ブタジエン共重合体の分子量分布の拡大化による方法(特公昭45-8424、特公昭49-18475、特開昭51-41781)であり又他の一つはカップリング剤の使用による分岐重合体による方法(特公昭49-36957、特開昭52-9053、特開昭56-4813)である。しかしこれらの重合体は種々ある程度加工性の点では改良の効果がみられるが、加硫物の性質では特に反発弾性の点で不十分

分である。

近年、自動車の高燃費化と走行安全性の要求からタイヤトレッドゴムとして反発弾性とウェットスキッド抵抗の大きいゴム材料が望まれるようになったため加工性、引張特性、反発弾性、ウェットスキッド抵抗の優れたゴム材料の開発が望まれるようになった。

これに対して高ビニル含量のポリブタジエン、ステレンブタジエン共重合体が提案された(特開昭55-12133、特開昭55-104343、特開昭56-149445)が、引張特性、反発弾性の点では今だ不十分であるため他のゴムとのブレンドで使用されている。

本発明者らは鋭意検討した結果、分岐部分の結合が特定の金属-炭素結合即ち、スズ-ブタジエニル結合から成る分岐状ステレンブタジエン共重合体を含み、かつ分子量分布が広く、ビニル含量の高いステレンブタジエン共重合体が良い加工性、引張特性、反発弾性、ウェットスキッド抵抗特性を有し、タイヤトレッド用ゴム材料として好

適であることを見出した。

本発明の共重合体は炭化水素溶液中、有機リチウム化合物を開始剤としてエーテル又は第3級アミンの存在下で重合後、ハロゲン化スズ化合物でカップリングして得られるランダムな分岐状ステレンブタジエン共重合体であつて分子量分布 \bar{M}_w/\bar{M}_n が2以上5以下であり、共重合体のブタジエン部分のビニル含量が30%以上であり、結合ステレン含有量が5~40重量%であり、かつ分岐部分の結合がスズ-ブタジエニル結合からなる分岐状ステレンブタジエン共重合体を少なくとも30重量%含むことを特徴とする分子量分布の広い分岐状ステレンブタジエン共重合体である。

本発明の共重合体は分岐部分の結合が特定の金属-炭素結合であるスズ-ブタジエニル結合からなる分岐状ステレンブタジエン共重合体を少なくとも30重量%含む事が重要である。30%未満では反発弾性が劣る。好ましくはスズ-ブタジエニル結合が40%以上である。

分岐部分の結合がスズ-スチリル結合、ケイ素

- 3 -

ブタジエニル結合、その他炭素-炭素結合などの結合の分岐状ステレンブタジエン共重合体の場合、本発明のスズ-ブタジエニル結合の分岐状ステレンブタジエン共重合体と比べて混練物の配合 μ -ニ-粘度が高く(従つて加工性が劣る)、加硫物の反発弾性がよくない。

本発明のステレンブタジエン共重合体の分子量分布 \bar{M}_w/\bar{M}_n は2以上5以下で \bar{M}_w/\bar{M}_n が2未満ではカーボン混練り物のロール及びカレンダー巻き付き性等の加工性が悪く、一方 \bar{M}_w/\bar{M}_n が5を超すと数平均分子量10000以下の低分子量成分が多くなるため反発弾性が劣る。

本発明の共重合体の結合ステレンは5~40重量%で5重量%未満ではウェットスキッド特性及び引張特性の点で劣り、40重量%以上では反発弾性の点で劣る。

又、結合ステレンは共重合体中に実質的にランダムに分布していることが必要であり、J.M. Kolthoffらの酸化分析法(J. Polymer Sci. Vol. 1 P429 (1946))によつて測定されるブロック

ポリステレン含量は結合ステレン中、20重量%以下である。結合ステレン中、ブロックポリステレン含量が20重量%をこえると反発弾性の点で好ましくない。

本発明の共重合体のビニル含量は30%以上好ましくは40%以上90%以下で30%未満ではウェットスキッド抵抗特性の点で好ましくない。

本発明のステレンブタジエン共重合体の μ -ニ-粘度は30~120である。 μ -ニ-粘度が30未満では反発弾性の点で好ましくなく120をこえると加工性の点で好ましくない。

本発明のステレンブタジエン共重合体は以下の種々の方法で製造される。一つの方法は直列に連結された2以上の重合域に連続的に単量体、溶媒、ビニル含量調節剤、及び開始剤を導入し連続重合を行ない、最終の重合域の入口で少量の1,3-ブタジエンを添加した後、ハロゲン化スズ化合物を添加してカップリング反応を行なつて分子量分布の広い分岐状重合体を含む重合体を得る方法である。少量の1,3-ブタジエンとは有機リチウム開

- 6 -

- 5 -

始剤の1:1グラム原子当量当り1~15モル量である。他の方法は単量、誘導、ビニル含量調節剤及び開始剤を導入しバッチ重合を行なった後少量の1,3-ブタジエンを添加後ハロゲン化スズ化合物を添加して得られる分子量の異なる分岐状ステレンブタジエン共重合体を多元的にブレンドする方法である。さらに他の方法は1,2-ブタジエン、ジヒドロナフタレン、ジフェニルメタン、トルエン、水素などの連鎖移動剤の存在下でバッチ重合又は連続重合を行なった後少量の1,3-ブタジエンを添加し、ハロゲン化スズ化合物でカップリング反応を行なつて分子量分布の広い分岐状重合体を含む重合体を得る方法である。

前記の方法において好ましいビニル含量調節剤としてジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、NNN'-N'-テトラメチルエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ジビペリジノエタンを

- 7 -

特徴を生かし、単量又は天然ゴムないし他の合成ゴムとブレンドし、公知の種々の配合及び加硫を行なつてタイヤトレッドをはじめカーカス等タイヤ用途、ベルト、筒膜ゴム、自動車部材、工業用品等の用途に使用することができる。

以下に実施例によつて本発明を説明するがこれら実施例によつて限定されるものではない。

実施例にて融合ステレンは699 cm⁻¹のフェニル基による吸収を波数値から求める赤外法により測定された。

ポリブタジエン部分のマイクロ構造は赤外法(モレ法)により求めた。スズ-ブタジエン錯体を有する分岐状共重合体の割合はカップリング後の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)とカップリング前の共重合体のGPCを測定し、カップリング後の共重合体のGPCを波形解析して次の式から求めた。

分岐共重合体の割合

$$= \frac{\text{カップリング後の共重合体ピーク面積} - \text{カップリング前の重合体によるピーク面積}}{\text{カップリング後の共重合体ピーク面積}} \times 100$$

- 8 -

どのエーテル又は第3級アミンが使用される。誘導としてヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素誘導が使用される。

開始剤としてローブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、1-ブチルリチウム、1,4-ジリチオブタン、1,5-ジリチオペンタンなどの有機リチウム化合物が使用される。重合は-30~150℃で好ましくは0~120℃の範囲の等温下又は上昇温度下で実施される。

カップリング反応は0~120℃の範囲の温度で開始剤である有機リチウム化合物のリチウム原子1グラム当量当りハロゲン化スズ化合物0.1~2.0当量の範囲で行なわれる。

カップリング剤としてテトラクロロスズ、トリクロロメチルスズ、テトラブロムスズ、スタブロムメチルスズ、ビス(トリクロロステニル)エタンなどのハロゲン化スズ化合物が使用される。

本発明のステレンブタジエン共重合体は加工性、引張特性、反発弾性、ウェットスキッド抵抗特性の優れたゴムである。本発明の共重合体は上記の

- 8 -

反発弾性はタイヤの転がり半径抵抗の指標となるように70℃で測定した。測定機器はデシロップトリブヌメーターを用いた。

引張特性はJIS K6801によつて測定した。

ウェットスキッド抵抗は英国スタンレー社製スキッドテスターを用い濡れた屋内のアスファルト路面(25℃)で測定した。比較例1を100とした指数表示で示す。

耐摩耗性はピコ摩耗試験機で測定し、比較例1を100とした指数表示で示す。

実施例1~5、比較例1~7の評価結果を第5表に示す。

\bar{M}_n 及び \bar{M}_w はゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)より求めた。

実施例1

攪拌機とジャケットを有する5Lの重合反応器で1,2-ブタジエン20 gpmを含む1,3-ブタジエン370 g、ステレン125 g、シクロヘキサン2250 g、テトラヒドロフラン6.75 gを仕込み30℃に調節した後、ローブチルリチウムを第

- 1 -

1 表に示す量を添加し断熱下の重合を行なつた。重合温度の上昇がなくなつたらただちに 1,3-ブタジエン 5 分を添加し 5 分後にテトラクロロエチレンを α -ブチルリチウムに対して 1/8 モル量添加しカップリング反応を 20 分間行なつた。重合体溶液に重合体 100 分当り 0.5 分の 2,6-ジターシヤリ-ブチル- ρ -タレン-ルを添加した。

第 1 表

Run No.	α -BuLi (g)	生成重合体の η_{inh} (ML ⁻¹ , 100°C)	ブレンド割合 (%)
1	0.975	12	20
2	0.935	26	25
3	0.880	40	10
4	0.820	50	20
5	0.800	60	5
6	0.275	132	20

Run 1~6 の重合体は第 1 表に示す割合で溶液ブレンドした後、スチームストリッピングで溶媒を除去し、110°C 熱ロールで乾燥し、実施例 1

- 11 -

20 ppm を含む 1,3-ブタジエンを用い、 α -ブチルリチウムをモノマー 100 分に対して 0.068 分を用いる以外実施例 3 と同様に行なつた。

実施例 4

実施例 3 にて 1,3-ブタジエン 29.6 分/min、ステレン 5.4 分/min、テトラヒドロフラン 1.75 分/min を用いる以外実施例 3 と同様に行なつた。

実施例 5

実施例 4 にてテトラヒドロフラン 8.75 分/min を用いる以外、実施例 4 と同様に行なつた。

比較例 2

実施例 2 にて 1,2-ブタジエン 500 ppm を含む 1,3-ブタジエンの代りに 1,2-ブタジエン 1000 ppm を含む 1,3-ブタジエンを用い、 α -ブチルリチウムをモノマー 100 分に対して 0.060 分を用いる以外実施例 2 と同様に行なつた。

比較例 3

実施例 3 にて α -ブチルリチウムをモノマー 100 分に対して 0.064 分を用い、 α -ブチルリチウムに対して 1/20 モルのテトラクロロエチレン

の重合体を得た。

比較例 1

実施例 1 Run No. 4 の重合体を用いた。

実施例 2

原料とジャケットを有する容量 10 L の重合反応器を 3 基直列に連結し 70°C に保ちその第 1 基目の反応器に 1,2-ブタジエン 500 ppm を含む 1,3-ブタジエン 24.0 分/min、ステレン 9.0 分/min、シクロヘキサン 1.75 分/min、テトラヒドロフラン 0.55 分/min 及びモノマー 100 分に対して 0.064 分の α -ブチルリチウムを連続的に定量ポンプでフィードして重合を実施した。定常状態になつた後、第 2 基目の反応器の出口において 1,3-ブタジエン 1.0 分/min をフィードしさらに α -ブチルリチウムに対して 1/8 モルのテトラクロロエチレンを添加して 60°C で第 3 基目の反応器でカップリング反応を実施した。

実施例 3

実施例 2 にて 1,2-ブタジエン 500 ppm を含む 1,3-ブタジエンの代りに 1,2-ブタジエン

- 12 -

を用いる以外実施例 3 と同様に行なつた。

比較例 4

実施例 1 と同じ重合反応器に 1,3-ブタジエン 37.5 分、ステレン 12.5 分、シクロヘキサン 22.50 分、テトラヒドロフラン 6.75 分を仕込み 30°C に調節した後、 α -ブチルリチウムを第 2 表に示す量で添加し断熱下の重合を行なつた。重合温度の上昇がなくなつたらただちにテトラクロロエチレンを α -ブチルリチウムに対して 1/7 モル相当量添加してカップリング反応を行ないスズ-ステリル結合で結合された分岐状重合体を得た。

第 2 表

Run No.	α -BuLi (g)	生成重合体の η_{inh} (ML ⁻¹ , 100°C)	ブレンド割合 (%)
1	0.380	10	20
2	0.332	31	30
3	0.320	52	25
4	0.295	90	10
5	0.275	135	15

- 14 -

- 13 -

Run 1~5の重合体を第2表に示す割合でブレンドした後スチーマストリッピングで溶媒を除去し、110℃熱ロールで乾燥し比較例4の重合体を得た。

比較例5

実施例3にてn-ブチルリチウムに対して1/8モルのテトラクロロケイ素を用いる以外実施例3と同様に行なつた。

比較例6

実施例1にてナトラヒドロフランを0.68g用いる以外実施例1と同様に行なつた。

第3表

Run No	n-BuLi (g)	生成重合体のμ-ニ-結度 (ML ₁ ^{100℃})	ブレンド割合 (%)
1	0.375	13	20
2	0.335	29	33
3	0.330	45	20
4	0.320	51	5
5	0.300	90	2
6	0.275	137	20

- 15 -

Run 1~6の重合体を第3表に示す割合でブレンドして比較例6の重合体を得た。

比較例7

実施例3にて1,3-ブタジエンを35g/minでフィードし、スチレンはフィードせず、さらにモノマー100gに対して0.066gのn-ブチルリチウムをフィードする以外実施例3と同様に行なつた。

第4表

	重量部
ポリマー	100
HAFカーボン	50
亜鉛粉	3
ステアリン酸	1
加硫促進剤NS*	1
イオウ	1.75

* N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾル
スルフェンアミド

- 16 -

第5表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
共重合体の性質												
μ-ニ-結度 (ML ₁ ^{100℃})	53	51	49	40	50	50	50	52	53	52	53	50
融合スチレン (wt %)	25	25	25	15	15	25	25	23	25	25	25	0
ミクロ構造 (%)												
シス	21	21	20	12	6	21	21	21	21	21	20	21
ビニル	45	45	44	55	80	45	45	45	45	45	20	45
トランス	34	34	36	23	14	34	34	34	34	34	54	34
分岐共重合体の割合 (%)	50	48	50	70	55	50	48	17	55 ⁽³⁾	55 ⁽⁴⁾	50	48
M _w /M _n	2.3	4.0	3.0	3.2	3.3	1.7	5.5	2.5	2.4	3.0	2.3	2.3
配合物の性質												
配合μ-ニ-結度 (ML ₁ ^{100℃})	57	64	65	62	63	75	63	70	76	69	70	80
ロール加工性 ⁽¹⁾	良	優	優	優	優	劣	優	良	良	優	優	優
加硫物の性質 ⁽²⁾												
硬さ (JISA)	70	69	69	69	69	70	69	69	70	68	70	68
200%モジュラス (kg/cm ²)	160	163	160	165	170	162	140	165	158	160	163	145
引張強さ (kg/cm ²)	270	230	300	270	260	250	260	260	240	270	240	220
伸び (%)	480	480	490	450	450	450	490	440	450	480	430	445
反発弾性 (%)	68	67	68	70	69	68	60	63	65	63	68	70
耐摩耗性 (指数)	105	105	105	105	100	100	110	100	100	100	95	90
ウエットスワット抵抗 (指数)	100	100	100	105	120	100	100	100	100	100	90	85

- (1) サインチ輸入ロールを使用し、カーボン配合物の付着性、操作性を評価した。
 (2) 第4表に示す配合に従ってブタンベンダー及びロールを用いて製造し、配合した後145℃35分加硫を行なった。
 (3) エズースチリル結合
 (4) ケイ素-ブタジエニル結合

第1頁の続き

⑭発 明 者 富田誠介
所沢市久米151-15松が丘1-3
-7

⑮出 願 人 ブリヂストンタイヤ株式会社
東京都中央区京橋1丁目10番1
号